

DERWENT-ACC-NO: 1987-307409

DERWENT-WEEK: 198744

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Coating material used with thermocouples - reduces
catalytic effects and element degradation in interactions
with gases in ambient being monitored

INVENTOR: DONNERHACK, S

PATENT-ASSIGNEE: DONNERHACK S[DONNI]

PRIORITY-DATA: 1986DE-3613501 (April 22, 1986)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
DE 3613501 A	October 29, 1987	N/A	005	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
DE 3613501A	N/A	1986DE-3613501	April 22, 1986

INT-CL (IPC): B05D001/18, C23C014/08, C23C030/00, G01K001/10

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 3613501A

BASIC-ABSTRACT:

The thermocouple elements are made of noble metals and coated with a zirconia layer of typically less than 10 micron thickness. The zirconia is partially or wholly stabilised by the addition of CaO or Y₂O₃. The coating is applied pref. from a suspension of powder with a small grain dia. e.g. 1 micron, made with distilled water and an organic binder, by immersion. After drying of this coating, pref. at a temp. not exceeding 35 deg.C, the thermocouple is fired at a temp. over 1600 deg.C in a H₂/L₂-flame. An alternative method claimed is deposition by evapn.

USE/ADVANTAGE - The coating does not react with the thermocouple or with the gases surrounding it. It has a high electrical resistance and a gas-tight smooth surface without excessive volume-change due to recrystallisation at high temps. It can be applied easily and at low cost, is non-toxic and has a m.pt. higher than that of the metals used. Its intrinsic cost is low. The coated thermocouples are used pref. for measurement of temp. in reacting gas-mixts. e.g. during combustion of methane. The final thickness of the junction may be 70 microns.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/2

TITLE-TERMS: COATING MATERIAL THERMOCOUPLE REDUCE CATALYST EFFECT ELEMENT
DEGRADE INTERACT GAS AMBIENT MONITOR

DERWENT-CLASS: L03 M13 P42 S03

CPI-CODES: L03-E05A; M13-J02;

EPI-CODES: S03-B01A;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1987-130953

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1987-229906

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 36 13501 A 1**

②① Aktenzeichen: P 36 13 501.1
②② Anmeldetag: 22. 4. 86
④③ Offenlegungstag: 29. 10. 87

⑤① Int. Cl. 4:
C 23 C 30/00

C 23 D 5/02
C 23 C 14/08
B 05 D 1/18
G 01 K 1/10
~~G 01 K 1/12~~

Behördeneigenthum

DE 3613501 A1

⑦① Anmelder:
Donnerhack, Stefan, Dipl.-Ing., 8000 München, DE

⑦② Erfinder:
gleich Anmelder

⑤④ Verfahren zur antikatalytischen Beschichtung von Thermoelementen

Bei diesem Verfahren wird stabilisiertes Zirkoniumdioxid zur Beschichtung von Edelmetall-Thermoelementsonden für Hochtemperaturmessungen in chemisch reagierenden Gasströmungen verwendet. Dieses Material erfüllt die unterschiedlichen Anforderungen hervorragend. Eine einfache Auftragetechnik mittels eines Schlickers und der anschließende Brennvorgang können so durchgeführt werden, daß die wesentlichen Vorteile der Thermoelementsonden (geringe Kosten, einfache Handhabung sowie vielfältige Einsatzmöglichkeiten) vollständig erhalten bleiben.

DE 3613501 A1

Patentansprüche

1. Verfahren zur antikatalytischen Beschichtung von Edelmetall-Thermoelementsonden, die zur Messung hoher Temperaturen in chemisch reagierenden Gasströmen eingesetzt werden, **dadurch gekennzeichnet**, daß mit Y_2O_3 stabilisiertes Zirkoniumdioxid auf das Element aufgetragen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mit CaO stabilisiertes Zirkoniumdioxid auf das Element aufgetragen wird.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl teilstabilisierte als auch vollstabilisierte Zirkoniumdioxide verwendet werden.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß aus Pulver mit geringem Korndurchmesser und aqua dest. sowie einem organischen Binder ein Schlicker angerührt wird, der flüssig auf das Element aufgetragen wird. Nach Trocknung kann die Schicht in einer H_2-O_2 -Flamme bei Temperaturen $T > 1600^\circ C$ gebrannt werden. Es sind typische Schichtdicken kleiner $10\ \mu m$ erzielbar.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß apparativ aufwendige Auftragetechniken wie die Vakuum-Aufdampftechnik eingesetzt werden.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung der Oberfläche von Edelmetall-Thermoelementsonden mit einer antikatalytisch wirkenden Oxidkeramik, so daß diese Sonden für Messungen hoher Temperaturen in chemisch reagierenden Gasströmungen geeignet sind.

Für die Messung von Temperaturfeldern in Gasströmungen mit hoher lokaler Auflösung werden heute neben den neueren berührungsfreien, jedoch teilweise recht aufwendigen optischen Methoden [1], weiterhin die klassischen Thermoelementsonden mit zum Teil stark miniaturisierten Schweißverbindungen eingesetzt [2]. Als vorteilhaft erweisen sich die geringen Kosten, die einfache Handhabung sowie die vielfältigen Verwendungsmöglichkeiten. Für den Einsatz in chemisch reagierenden Strömungen bei sehr hohen Temperaturen — diese Verhältnisse sind beispielsweise in Verbrennungssystemen bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen gegeben — eignen sich besonders die hochschmelzenden Platin bzw. Platin/Rhodium-Thermopaarungen. Verwendet werden dabei die nach DIN 43 710 sowie IEC 584-1 erhältlichen Paarungen mit genormten Spannungsreihen. Diese sind in Tabelle 1 mit ihren maximalen Einsatztemperaturen und den zugehörigen Thermospannungen zusammengestellt.

Aus den folgenden Gründen ist nun eine antikatalytisch wirkende Beschichtung dieser Edelmetallsonden unerlässlich:

Paarung	T_{max}	U_{max}
Pt-Pt/Rh 90/10	1769°C	18,7 mV
Pt-Pt/Rh 87/13	1769°C	21,1 mV
Pt/Rh 94/6-Pt/Rh 70/30	1819°C	13,8 mV

Tab.1: Genormte Pt-Pt/Rh-Thermopaarungen ($T_{ref} = 0^\circ C$).

- 1.) Durch Diffusion von Wasserstoff bzw. Kohlenstoff ins Platin bei Temperaturen von $T > 1400^\circ C$ kann eine Verunreinigung der Legierung mit einer entsprechenden Dekalibrierung der Thermospannung verursacht werden. Als Folge ergeben sich stark reduzierte Einsatzzeiten [3].
- 2.) Insbesondere durch Platin werden katalytische Einflüsse auf die Reaktionskinetik der Verbrennung ausgeübt. Die katalytische Wirkung der Platinoberfläche beruht dabei auf der Adsorption von Wasserstoff, der dabei aktiviert wird und erhöhte Reaktionsfähigkeit zeigt. Zündeffekte und lokale Temperaturerhöhungen in der Nähe der Meßsonde beeinflussen das Strömungsfeld erheblich und führen so zu starken Meßfehlern.

Die antikatalytisch wirkende Schicht hat verschiedene Anforderungen zu erfüllen:

- 1.) Inertes Verhalten gegenüber dem Thermomaterial
- 2.) Inertes Verhalten gegenüber der chemisch reagierenden Strömung
- 3.) Hoher elektrischer Leitungswiderstand
- 4.) Geringe Schichtdicke mit gasundurchlässiger Struktur bei glatter Oberfläche
- 5.) Keine Instabilität des Beschichtungsmaterials, insbesondere keine Kristallgitterveränderungen auch bei großen Temperaturschwankungen
- 6.) Möglichst einfache Auftragetechnik ohne großen apparativen Aufwand
- 7.) Nichttoxisches Beschichtungsmaterial
- 8.) Schmelztemperatur oberhalb derjenigen der verwendeten Pt-Pt/Rh-Legierung
- 9.) Geringe Beschaffungskosten

Bei dem heute sehr gebräuchlichen Beschichtungsverfahren mit Siliziumdioxid nach Kaskan [4, 2] können die Anforderungspunkte 1.), 8.) sowie mit Einschränkung 6.) nicht hinreichend erfüllt werden. Ein neueres, von Kent [3] beschriebenes Verfahren mit Berylliumoxid findet häufig wegen 7.) keine Verwendung.

Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, ein in sämtlichen Anforderungspunkten befriedigendes Beschichtungsmaterial auszuwählen und mit einer geeigneten Auftragetechnik so zu kombinieren, daß die o. a. Hauptvorteile der Thermoelementsonden (Kosten, Handhabung, Vielseitigkeit) erhalten bleiben.

Die Lösung der Aufgabe zeichnet sich dadurch als erfinderisch aus, daß zu den bisher betrachteten reinen Metalloxiden auch die sogenannten teil- und vollstabilisierten Metalloxide untersucht worden sind.

Als sehr gut geeignet erweist sich erfindungsgemäß Zirkoniumdioxid, dessen Eigenschaften durch Einbindung von Stabilisatoren (beispielsweise CaO oder Y_2O_3) gezielt verändert werden können. Wie dem Phasendiagramm $ZrO_2-Y_2O_3$ (Abb. 1) zu entnehmen ist, kann reines ZrO_2 hier nicht verwendet werden, da bei ca. $1200^\circ C$ eine reversible Umwandlung der Gitterstruktur von monokliner nach tetragonaler Phase stattfindet. Gleichzeitig schwindet das Volumen um etwa 10%. Im teilstabilisierten Bereich (4,9 Mol-% $< X_{Y_2O_3} < 12,5$ Mol-%) sowie im vollstabilisierten Bereich ($X_{Y_2O_3} > 12,5$ Mol-%) lassen sich nun irreversible Kristallgitterstrukturen bilden, so daß bei Tempera-

turänderungen keine Volumensprünge mehr auftreten. Es ist bekannt, daß die kubischen Kristalle nach einmaliger Temperaturerhöhung auf ca. 1600°C unabhängig von der Temperatur stabil bleiben. Im teilstabilisierten Bereich kann das kubische Gitter den Phasensprung der monoklin-tetragonalen Restphase auffangen [5]. Somit ist das teilstabilisierte Zirkoniumdioxid mit geringer Stabilisatorkonzentration, dessen weitere physikalische Eigenschaften denen des reinen ZrO_2 vergleichbar sind, für das erfindungsgemäße Verfahren besonders geeignet.

Eine zweckmäßige, ohne größeren apparativen Aufwand durchführbare Art der Beschichtung ist Gegenstand des Anspruchs 4. Dabei wird aus einem Pulver geringen Korndurchmessers (typisch z. B. $d = 1 \mu\text{m}$) mit aqua dest. sowie kleiner Beimengung eines organischen Binders ein Schlicker angerührt, dessen Fließfähigkeit die zu erzielenden Schichtdicken beeinflusst. Durch ein- oder mehrmaliges Eintauchen des Thermoelements in den Schlicker läßt sich eine gleichmäßige Schicht aufbringen, die anschließend austrocknen muß. Die Trocknungstemperatur sollte etwa 35°C nicht überschreiten, um eine Versprödung der Oberfläche zu vermeiden. In einer Wasserstoff-Sauerstoffflamme wird die Schicht gebrannt. Die Temperatur muß dabei 1600°C überschreiten. Die Kontrolle der fertiggestellten Schicht erfolgt unter einem Lichtmikroskop. Es können auf diese Weise Schichtdicken von ca. 10 μm erzielt werden.

Beispielhaft für die Eignung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Temperaturmessungen in einer laminaren, stöchiometrischen Methen-Luft-Vormischflamme unter Umgebungsdruckbedingungen gezeigt (Abb. 2). Verwendet wird ein Pt-Pt/Rh 87/13-Element mit einem Schweißperlendurchmesser von $d_p = 50 \mu\text{m}$. Mit Beschichtung beträgt der Durchmesser des Elements $d_E = 70 \mu\text{m}$. (Die die Schmelztemperatur der Legierung übersteigenden Temperaturangaben erklären sich aus den über Wärmebilanzen grundsätzlich durchzuführenden Temperaturkorrekturrechnungen.)

Literaturverzeichnis

- [1] Penner, S. S., Wang, C. P. and Bahadori, M. Y., Laser Diagnostics Applied to Combustion Systems 20th Symp. (International) on Combustion, 1984 pp 1149-1176
- [2] Fristrom, R. M. and Westenberg, A. A. Flame Structure, McGraw-Hill, 1985
- [3] Kent, J. H., A Noncatalytic Coating for Platinum-Rhodium Thermocouples Combustion and Flame, 14, 1970
- [4] Kaskan, W. E., The Dependence of Flame Temperature on Mass Burning Velocity 6th Symp. (International) on Combustion, 1957 pp 134 - 143
- [5] v. Mallinckrodt, D., Einfluß von Verunreinigung auf Sinterung und Stabilisierung von $\text{ZrO}_2(\text{CaO})$ Dissertation RWTH Aachen, 1981
- [6] Stubican, V. S., Hink, R. C. and Ray, S. P., Phase Equilibria and Ordering in the System $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ J. Am. Ceram. Soc. 61, 1978, PP 17 - 21

- Leerseite -

3613501

- 10 -

Nummer:

36 13 501

Int. Cl.4:

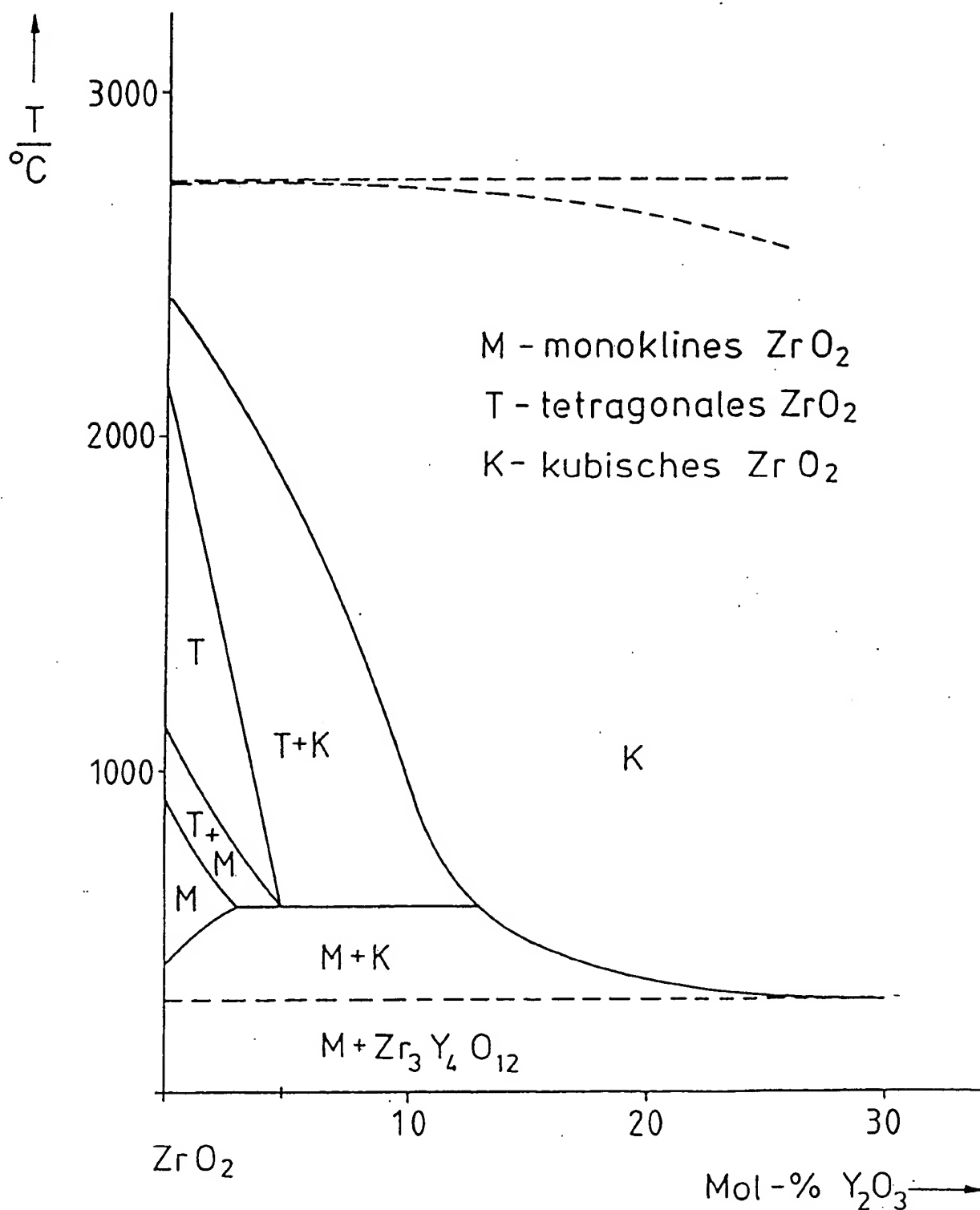
C 23 C 30/00

Anmeldetag:

22. April 1986

Offenlegungstag:

29. Oktober 1987

Abb. 1 : Ausschnitt aus Phasendiagramm des Systems ZrO_2 - Y_2O_3 /6/

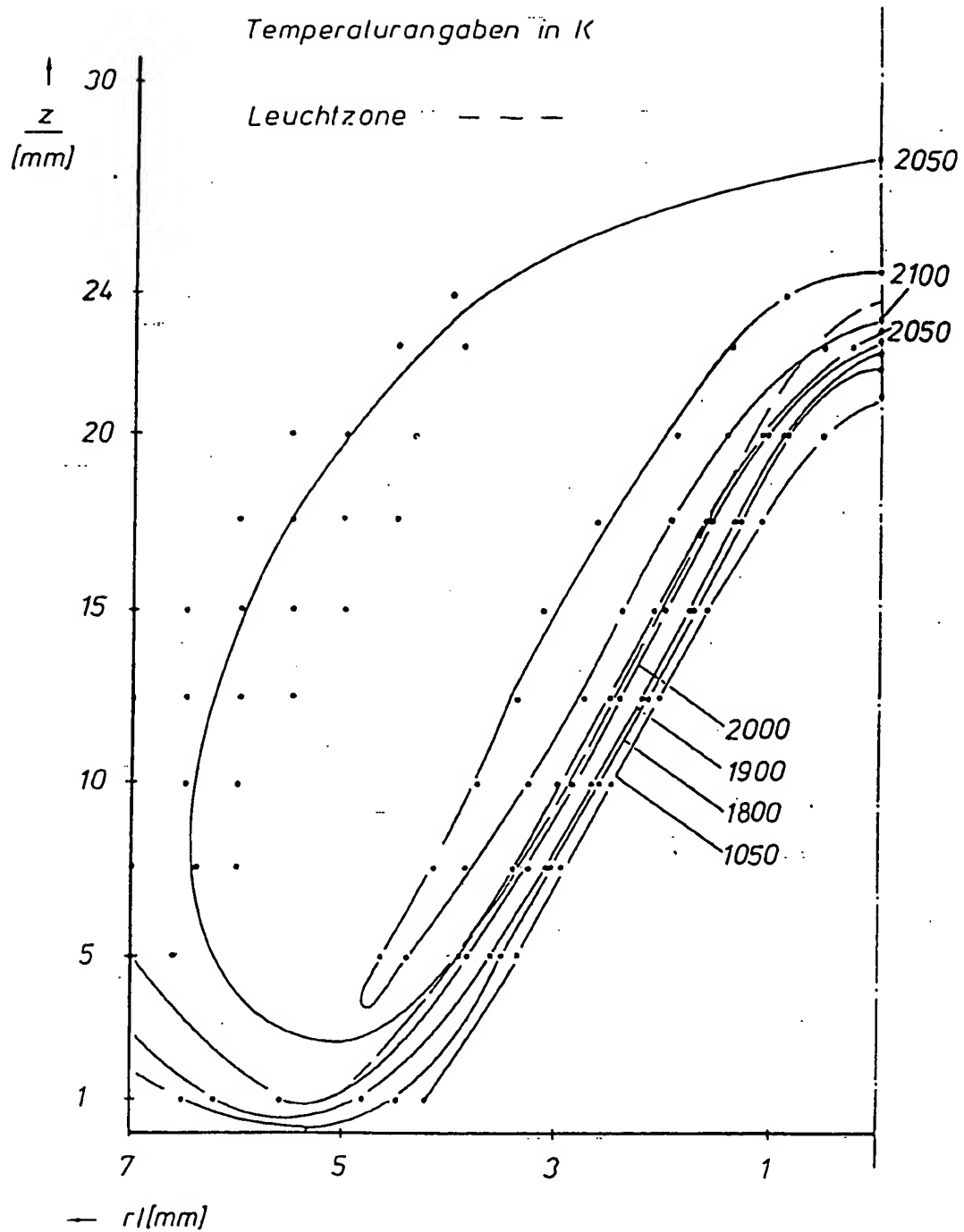


Abb. 2 : Isothermen der $\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-N}_2$ -Flamme